

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-334742

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

---

(51)Int.CI. B41M 5/00

---

(21)Application number : 2000-154737 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.2000 (72)Inventor : KOIKE KAZUYUKI

---

## (54) INK JET RECORDING SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing an ink jet recording sheet with good smoothness and glossiness of the recorded surface, and easily form an image with good water and light resistance under irradiation by the sun, fluorescent lights, etc., and prevent cracking in a color material receiving layer in coating and drying processes.

**SOLUTION:** The ink jet recording sheet comprises a color material receiving layer containing a water soluble bivalent or more metal salt, and three-dimensional network structure containing inorganic fine particles with average primary diameter 20 nm or less, and a water soluble resin. The color material receiving layer is manufactured by applying a coating liquid containing at least the inorganic fine particles and the water soluble resin on a support, adding a solution containing a crosslinking agent for crosslinking the water soluble resin in coating process or drying process before showing the reduction ratio of drying speed, and crosslinking and curing the coated layer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-334742

(P 2 0 0 1 - 3 3 4 7 4 2 A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

B41M 5/00

識別記号

F I

B41M 5/00

テマコード (参考)

B 2H086

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願2000-154737 (P 2000-154737)

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000.5.25)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小池 和幸  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳 (外3名)  
F ターム(参考) 2H086 BA02 BA15 BA31 BA32 BA35  
BA41 BA45

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シートの製造方法およびインクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 形成された画像が、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも高い耐光性を示し、耐水性にも優れ、容易に形成することができ、色材受容層の塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、かつ記録面の表面平滑性および光沢性に優れたインクジェット記録用シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 色材受容層に2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ、平均一次粒子径が20nm以下の無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成される三次元網目構造を有するインクジェット記録用シートの製造方法であって、前記色材受容層は、少なくとも前記無機微粒子と前記水溶性樹脂とを含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時に、または形成した塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に前記水溶性樹脂を架橋する架橋剤を含む溶液を付与し、該溶液を付与した塗布層を架橋硬化して得ることを特徴とするインクジェット記録用シートの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有し、前記色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、前記三次元網目構造は、平均一次粒子径が20nm以下の無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、前記無機微粒子と水溶性樹脂との質量比が1.5:1～10:1の範囲内にあるインクジェット記録用シートの製造方法であって、前記色材受容層は、少なくとも前記無機微粒子と前記水溶性樹脂とを含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布とともに、または形成した塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に前記水溶性樹脂を架橋する架橋剤を含む溶液を付与し、該溶液を付与した塗布層を架橋硬化して得ることを特徴とするインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項2】 前記2価以上の水溶性金属塩は、前記塗布液に含有されることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項3】 前記2価以上の水溶性金属塩は、前記架橋硬化して得られた色材受容層に直接塗布することを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項4】 前記2価以上の水溶性金属塩は、アルミニウム塩と、マグネシウム塩とを併用することを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項5】 前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項6】 さらに、前記塗布層に、媒染剤としてカチオン性有機化合物を付与することを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項7】 前記色材受容層は、少なくとも前記無機微粒子および水溶性樹脂を含む塗布液と前記架橋剤とを同時に塗布する際、さらに架橋剤と反応しない液を、前記塗布層と前記架橋剤の溶液の層との間に前記架橋剤と反応しない液の層が介在するように同時塗布し、架橋硬化して得ることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【請求項8】 少なくとも支持体の片面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、前記三次元網目構造は、平均一次粒子径が20nm以下の無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、前記無機微粒子と前記水溶性樹脂との質量比が1.5:1～10:1の範囲内にあり、架橋剤と反応しない層を含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク、油性インク等の色材として染料、または顔料を用いた液状インク、常温では固体で融解液状化させたのち印画に供する固体状インクを用いるインクジェット記録に適した被記録材料に関し、詳しくは、インク受容性能に優れた記録シートの製造方法および記録用シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急激な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発されている。これに伴い、その情報システムに適した記録方法および装置が開発され、実用化されている。このような記録方法のなかで、インクジェット記録方法は、多種の記録材に記録可能のこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる銀塩写真印画紙ライクな高画質記録物を得ることも可能となってきた。また、ハード（装置）の発展に伴い、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、

- (1) 速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、(2) インクドットの径が適正で均一であること（にじみのないこと）、(3) 粒状性が良好であること、(4) ドットの真円性が高いこと、(5) 色濃度が高いこと、(6) 彩度が高いこと（くすみのないこと）、(7) 印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、(8) 記録シートの白色度が高いこと、(9) 記録シートの保存性が良好なこと（長期保存で黄変着色を起こさないこと）、(10) 変形しにくく、寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、(11) ハード走行性が良好であること、(12) 記録シートの裁断時に屑がでにくいこと（裁断時のカッター等による衝撃で色材受容層が剥がれにくいこと）等が挙げられる。また、いわゆる銀塩写真印画紙ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、上記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】耐水性向上させるため、特開昭55-53591号公報には、金属の水溶性塩が記録の行なわれる表面に付与されている記録紙が提案されており、特開昭55-150396号公報には、インクジェット記録の後、染料とレーキを形成する耐水化剤を付与するインクジェット記録の耐水化法が提案されている。また、特開昭56-86789号公報には、2価以上の金属の水溶性化合物を表面に含有する記録媒体が提案されており、特開昭59-96988号公報には、顔料、接着剤、2価以上のイオン化数を有する金属の水溶性塩を含

有する表面被覆層を有する記録媒体が提案されている。特開昭60-67190号公報には、2価以上のイオン価数を有する水溶性金属塩の1種以上とカチオン性有機物質の1種以上とを併せ持つインクジェット用記録媒体が提案されており、特開昭60-257286号公報には、塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有するインクジェット記録媒体が、さらに、特開昭61-57379号公報には、多孔性無機顔料、カチオン性樹脂および水溶性アルミニウム塩を含有するインクジェット記録媒体が提案されている。ところが、これらのインクジェット記録媒体はいずれも、耐水性、耐光性を向上させる効果を有するものの、光沢性に劣り、銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0005】さらに、特開平11-321090号公報には、2価以上の水溶性金属塩、および顔料、パインダー、カチオン性物質からなる記録シートが提案されている。しかし、上記インクジェット記録媒体と同様に、耐水性、耐光性を向上させる効果を有するものの、光沢性に劣り銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙の用途としては不十分であった。また、上記公報には、光沢度を向上させるために光沢度調整層を設けることが開示されている。しかし、高光沢を達成するのにフィルム転写法によって光沢度調製層を設けるため、支持体が水蒸気透過性のものに限定されてしまい、銀塩写真に用いられるレジンコート紙等水蒸気透過性のない、または少ない支持体には適さない。したがって、風合い、光沢感に劣り銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙の用途としては未だ不十分であった。

【0006】また、光沢性を得るために各種水溶性ポリマーを用いた記録材料も提案されている。例えば、特開昭58-89391号公報、同58-134784号公報、同58-134786号公報、同60-44386号公報、同60-132785号公報、同60-145879号公報、同60-168651号公報、同60-171143号公報、同60-171143号公報等の各公報に記載の、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等を紙、プラスチックフィルム等の支持体上に塗布したもののが知られている。これらの記録シートは光沢性の点では優れるが、インク速乾性の点で劣り、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0007】さらに、特開平10-119423号公報、同10-217601号公報等の各公報では、微細な無機顔料粒子および水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を持つ色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている。上記各インクジェット記録用シートは、その構成から、インク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成しうる高いインク受容性能を有し、かつ高光沢を示す。しかし、光沢性と風合いの観点から、支持体としてその両側の表面にポリエチレン等の樹脂コートが施された支持体を用いるため、色材受容

層中に含まれる高沸点溶媒が蒸発や支持体への吸収がされずにそのまま残存し、印画後、高温高湿環境下に長時間保存されると、色材受容層中で該溶媒が染料と共に拡散して、経時による画像の滲み（以下、「経時滲み」ということがある。）を生ずるといった問題があった。

【0008】また、上記インクジェット記録用シートのように無機微粒子および水溶性樹脂から形成された高い空隙率を持つ色材受容層は、一般に粒子が小さく、また粒子の含有量も大きくなる。そのため、色材受容層を形

成するための材料を含有する塗布液を塗布した際、塗布層を乾燥させている間にヒビ割れが発生する場合があった。また、このヒビ割れは、特に乾燥時間を短縮するために比較的高い温度で乾燥した場合に発生頻度が高かつた。このヒビ割れを防止する方法として、特開平9-109545号公報に、塗布液中のパインダーの粘度を比較的高くする方法が提案されている。しかし、上記方法では、塗布ムラ等が発生しやすいため、作業性の低下につながり、好ましくない。また上記方法は、ヒビ割れ防止効果においても十分とはいえない、ヒビ割れ防止の点で未だ改善点が残されている。

【0009】また、記録シート裁断時に、カッター等による衝撃で記録シートの色材受容層が剥がれおちて屑を生じる場合がある。かかる、屑は、製品に混入する恐れがあるため、実用上好ましくない。

【0010】上述のように、色彩受容層が、形成画像が高い耐光性、耐水性を有するといったインク受容性能を確保しながら、簡易に形成することができ、色材受容層の塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、さらに、記録面の光沢性に優れ、かつ、インク吸収性がよく、印画後に高温高湿環境下で長時間保存された場合でも経時滲みを起こさず安定に画像を保持し、裁断時に屑の発生頻度の少ないインクジェット記録用シートおよびその製造方法は、未だ提供されていないのが現状である。

#### 【0011】

**【発明が解決しようとする課題】**本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。第1に、本発明は、形成された画像が、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも高い耐光性を示し、耐水性にも優れ、簡易に形成することができ、色材受容層の

塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、かつ記録面の光沢性に優れたインクジェット記録用シートの製造方法およびインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。第2に、本発明は、良好なインク吸収性を有し、かつ印刷後に、高温高湿環境下で長時間保存された場合であっても経時滲みを生ずることなく安定に画像を保持し、裁断時に屑の発生頻度の少ない、インクジェット記録用シートの製造方法およびインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

#### 【0012】

**【課題を解決するための手段】**前記課題を解決するため

の手段は以下の通りである。

<1> 支持体上に色材受容層を有し、前記色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、前記三次元網目構造は、平均一次粒子径が20nm以下の無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、前記無機微粒子と水溶性樹脂との質量比が1.5:1～10:1の範囲内にあるインクジェット記録用シートの製造方法であって、前記色材受容層は、少なくとも前記無機微粒子と前記水溶性樹脂とを含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時に、または形成した塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に前記水溶性樹脂を架橋する架橋剤を含む溶液を付与し、該溶液を付与した塗布層を架橋硬化して得ることを特徴とするインクジェット記録用シートの製造方法である。

<2> 前記2価以上の水溶性金属塩は、前記塗布液に含有されることを特徴とする<1>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<3> 前記2価以上の水溶性金属塩は、前記架橋硬化して得られた色材受容層に直接塗布することを特徴とする<1>または<2>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<4> 前記2価以上の水溶性金属塩は、アルミニウム塩と、マグネシウム塩とを併用することを特徴とする<1>～<3>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<5> 前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールであることを特徴とする<1>～<4>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<6> さらに、前記塗布層に、媒染剤としてカチオン性有機化合物を付与することを特徴とする<1>～<5>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<7> 前記色材受容層は、前記無機微粒子および水溶性樹脂を含む塗布液と前記架橋剤とを同時に塗布する際、さらに架橋剤と反応しない液を、前記塗布層と前記架橋剤の溶液の層との間に前記架橋剤と反応しない液の層が介在するように同時塗布し、架橋硬化して得ることを特徴とする<1>～<6>のインクジェット記録用シートの製造方法である。

<8> 少なくとも支持体の片面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、前記三次元網目構造は、平均一次粒子径が20nm以下の無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、前記無機微粒子と前記水溶性樹脂との質量比が1.5:1～10:1の範囲内にあり、架橋剤と反応しない層を含むことを特徴とするインクジェット記録用シートである。

### 【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説

明する。

【0014】本発明にかかるインクジェット記録用シートは、少なくとも支持体と、色材受容層とから構成される。また、上記色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、かつ空隙率60～80%の三次元網目構造を有している。色材受容層は、2層または3層以上であつてもよい。

【0015】(支持体) 本発明にかかる支持体として使用できる材料には、プラスチック等の透明材料を用いても、紙等の不透明な材料を用いてもよい。ただし、本発明では、銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙としての用途に用いることのできる高光沢の材料であることが好ましい。高光沢の支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が35%以上の光沢度を有するものが好ましい。ここで、「光沢度」とは、JIS P-8142(紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定することで求められる値である。高光沢、高平滑の支持体の例としては、ポリエチレンテレフタラート(PET)フィルム、白色PETフィルム、銀

塩写真用支持体等に使用されるレジンコート紙等の高光沢の紙等が挙げられる。本発明は、白色PET、またはレジンコート紙等の非吸収性の支持体を用いる事ができるため銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙を得ることができる。また、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるパライタ紙、上質紙、中質紙等であつてもよい。銀塩写真印画紙ライクなフォト光沢紙を得る点から、PET、またはレジンコート紙が好ましい。支持体の厚さとしては、特に制限はないが、100～250μmが取扱いの面からも好ましい。また、支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0016】(色材受容層) 本発明の色材受容層は、2価以上の水溶性金属塩を含有し、三次元網目構造を有する。必要に応じて各種の顔料等を含んでいてもよい。本発明にかかる色材受容層は、無機微粒子、水溶性樹脂および2価以上の水溶性金属塩を含む塗布液を支持体上に塗布する際、該塗布とともに、または形成した塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に前記水溶性樹脂を架橋する架橋剤を含む溶液を付与し、該溶液を付与した塗布層を架橋硬化して得られた層である。

【0017】<水溶性金属塩>色材受容層に含有する2価以上の水溶性金属塩としては、水溶性の2価以上の金属塩であれば適宜用いることができる。例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス等の典型金属元素のハロゲン化物、ヘキサフルオロシリル化物、硫酸塩、チオ硫酸塩、リン酸塩、塩素酸類塩、硝酸類塩等の無機金属塩が挙げ

られる。また、有機酸の金属塩も水溶性であれば用いることができる。

【0018】具体的には、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化鉛、塩化ストロンチウム、ボリ塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸アルミニウム、水酸化ストロンチウム、乳酸アルミニウム等が挙げられる。このうち塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、または硝酸マグネシウム等のマグネシウム塩や、塩化アルミニウム、ボリ塩化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、硝酸アルミニウム、または乳酸アルミニウム等のアルミニウム塩が好ましい。さらには、塩化マグネシウムと硫酸アルミニウムとの併用、塩化マグネシウムとボリ塩化アルミニウムとの併用等、マグネシウム塩とアルミニウム塩とを併用して用いるのが最も好ましい。

【0019】アルミニウム塩を色材受容層に含有すると、アルミニウム原子のカチオン性のため、インク染料を吸着して、耐水性が向上し、経時ニジミが起こりにくくなる。さらに、耐光性も向上する。また、マグネシウム塩を含有すると、耐水性が若干向上し、耐光性は大幅に向上する。したがって、アルミニウム塩とマグネシウム塩とを併用することで、耐水性、経時ニジミ、耐光性それぞれについて良好なインクジェット記録用シートを得ることができる。これら水溶性金属塩の含有量としては、色材受容層の総固形分に対して任意の割合でよい。好ましくは0.5～2.0質量%であり、より好ましくは2.0～1.5質量%である。含有量が0.5質量%未満では、画像の耐水性、耐光性等の効果が充分得られず、2.0質量%を越えると、印画後の染料の色相が損なわれるおそれがある。また、アルミニウム塩とマグネシウム塩とを併用して色材受容層に用いる場合の、アルミニウム塩(X)とマグネシウム塩(Y)との質量比(X:Y)は、1:1.0～1.0:1が好ましい。さらに、1:5～5:1がより好ましい。

【0020】<三次元網目構造>本発明にかかる色材受容層は、三次元網目構造を有する。三次元網目構造は、無機微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成される。また、色材受容層は、水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤を含み、媒染剤を含んでもよく、必要に応じて、耐光性向上剤等の他の成分を含んでいてもよい。また、色材受容層は、支持体上に、無機微粒子と水溶性樹脂とを含有する色材受容層塗布液を塗布し、該塗布と同時に、又は該塗布層の乾燥途中であって塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、塗布層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤と媒染剤とを含有する溶液(以下、「架橋剤溶液」ということがある。)を付与した後、該溶液を付与した塗布層

を架橋させて硬化した層であることが好ましい。水溶性金属塩は、受容層塗布液に含有するか、または上記塗布層を架橋させて硬化させた層に塗布して色材受容層に含ませる。

#### 【0021】－無機微粒子－

無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸

10 カルシウム、ペーマイト、擬ペーマイト等を挙げることができる。中でも、シリカ微粒子が特に好ましい。シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散を行えば色材受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。色材受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性を得る観点で重要である。

20 【0022】無機微粒子の平均一次粒子径としては、20nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましく、3～10nmが最も好ましい。

【0023】シリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有し、該シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、上記のように平均一次粒子径が10nm以下の場合に空隙率の大きい三次元網目構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

30 【0024】また、シリカ微粒子は、その製造法によつて湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。湿式法では、ケイ酸塩の酸分解によって活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、乾式法は、ハロゲン化ケイ素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアーケで加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーケ法)によって無水シリカを得る方法が主流である。これらの方法を含む乾式法によって得られたシリカを乾式法シリカとする。

【0025】これらの方法で得られる含水シリカおよび無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水シリカ(無水ケイ酸)の場合には、特に空隙率が高い三次元構造を形成しやすく特に好ましい。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5～8個/nm<sup>2</sup>で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易い。一方、無水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/nm<sup>2</sup>と少ないとから疎な軟凝聚(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。従って、本発明において

は、微粒子表面におけるシラノール基の密度が  $1 \text{ nm}^2$  当り 2~3 個であるシリカ（シリカ微粒子）を用いることが好ましい。

【0026】透明性の観点から、シリカ微粒子に組合わせる樹脂の種類が重要となり、無水シリカを用いる場合には、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）が好ましく、中でも、鹹化度 70~99% の PVA がより好ましく、鹹化度 70~90% の PVA が最も好ましい。

【0027】PVA は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくなる。このように形成された三次元網目構造は、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。空隙率の高い多孔質構造の色材受容層は、インクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0028】無機微粒子（好ましくはシリカ微粒子； i）と水溶性樹脂（p）との含有比（i : p、水溶性樹脂 1 質量部に対する無機微粒子の質量部）は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、含有比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当たり）が大きくなる。具体的には、含有比（i : p）は、1.5 : 1 ~ 10 : 1 が好ましい。含有比が 10 : 1 を超える、即ち、含有比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがある。また、含有比が 1.5 : 1 未満、即ち含有比が小さすぎると、空隙が樹脂によって塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0029】インクジェットプリンタの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。更にシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止し、屑の発生頻度を下げる点でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、含有比（i : p）としては 5 : 1 以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2 : 1 以上であることが好ましい。

【0030】例えば、平均一次粒子径が  $20 \text{ nm}$  以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とを含有比 2 : 1 ~ 5 : 1 で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が  $30 \text{ nm}$  以下、空隙率が 50% 以上、細孔比容積  $0.5 \text{ ml/g}$  以上、比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0031】一水溶性樹脂—

水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール（PVA）、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリブロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリラミド（PAM）、ポリビニルビロリドン（PVP）等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類を挙げることができる。上記の中でも、特にポリビニルアルコール、またはその変性物等のポリビニルアルコール類が好ましい。

【0032】水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、9~40 質量% が好ましく、16~33 質量% がより好ましい。上記含有量が、9 質量% 未満であると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがある、40 質量% を超えると、空隙が樹脂によって塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0033】色材受容層を主として構成する、無機微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材でもよいし、複数の素材の混合系であってもよい。

【0034】一架橋剤—

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、少なくとも無機微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層（多孔質層）に、更に架橋剤含む溶液（架橋剤溶液）が付与され、架橋剤によって水溶性樹脂が架橋反応で硬化した層である。上記架橋剤を含む溶液には媒染剤を含んでいてもよい。この場合、2 倍以上の水溶性金属塩は、前記塗布液に含有されていてもよく、架橋反応で硬化した層に直接塗布してもよい。

【0035】架橋剤溶液の付与は、上記多孔質性の色材受容層を形成する塗布液（色材受容層用塗布液）が塗布されるのと同時に、あるいは色材受容層用塗布液を塗布して形成された塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、行われる。この操作によって、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。すなわち、上記塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に架橋剤溶液が塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂をゲル化（硬化）させることで、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0036】水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤としては、

色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適な物を適宜選択すればよいが、中でも、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩（例えば、オルトホウ酸塩、 $\text{InB(O}_3\text{)}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{BO}_3)_2$ 、二ホウ酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタホウ酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四ホウ酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五ホウ酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_11 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_8$ ）、グリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ボリイソシアネート、エボキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩が好ましく、特に水溶性樹脂としてボリビニルアルコールと組合させて使用することがより好ましい。

【0037】水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている下記化合物を、架橋剤として用いることができる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロヘキサンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0038】1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシimid系化合物；グリセロールトリグリシルエーテル等のエボキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明斑、カリ明斑、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。尚、架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合せてもよい。

【0039】架橋剤溶液は、架橋剤を水および/又は有機溶剤に溶解して調製される。架橋剤溶液中の架橋剤の濃度としては、架橋剤溶液の質量に対して、0.05～1.0質量%が好ましく、0.1～7質量%が特に好まし

い。架橋剤溶液を構成する溶媒としては、一般に水が使用され、水と混和性の有機溶媒を含む水系混合溶媒であってもよい。上記有機溶剤としては、架橋剤が溶解するものであれば任意に使用することができる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、およびジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0040】本発明では、少なくとも無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液（色材受容層用塗布液）を支持体上に塗布した際、該塗布層がヒビ割れを起こさないように架橋剤を付与し、速やかに塗布層の膜強度を向上させている。実際には、少なくとも無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液の塗布と同時に架橋剤溶液を塗布するか、少なくとも無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液を塗布した後、速やかに架橋剤溶液が付与される。

#### 20 【0041】-媒染剤-

媒染剤はカチオン性の有機物質であるため、色材受容層中に存在させることでアニオン性染料を色材として有する液状インキとの間で相互作用する。このため、色材を安定化し耐水性を向上させることができる。

【0042】しかし、これを直接色材受容層を形成するための塗布液に添加すると、シリカ等の、アニオン電荷を有する無機微粒子との間で凝集を生ずる懸念を生ずる場合があるが、それぞれを独立した溶液として調製し塗布する方法を利用すれば、無機微粒子の凝集を懸念する必要もない。よって、本発明においては、架橋剤溶液に含有して用いる。

【0043】カチオン性媒染剤としては第1級～第3級アミノ基およびその塩、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するオリゴマー又はポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の低分子媒染剤も使用することができる。オリゴマー又はポリマー媒染剤としては、下記塩基を有するモノマーの単独重合体や、該モノマーと他のモノマーとの共重合体又は縮合重合体として得られるものが好ましい。

【0044】上記モノマーとしては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジル

アンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0045】トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0046】N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0047】中でも、具体的には、例えば、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)

ミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、

【0048】N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、

10 N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネット、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0049】上記オリゴマー又はポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、分散性のラテックス粒子のいずれの形でも使用することができる。

【0050】更に、上記オリゴマー又はポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ボ

30 リアミドーポリアミン樹脂、カチオン化でんぶん、ジシアングニアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができる。

【0051】媒染剤の分子量としては、1000～20000程度が好ましい。分子量が1000未満であると、形成した色材受容層の耐水性が不十分となることがあり、200000を超えると、粘度が高くなりハンドリング適性が低下することがある。取扱いの容易性、および本発明の効果の観点から、本発明に用いる媒染剤は、分子量2000～10000のオリゴマーであることが好ましい。

【0052】一方、低分子の媒染剤としては、炭素原子数の総和が12以上、好ましくは18以上の第4級アンモニウム塩基を有する化合物が好適に用いられる。

【0053】媒染剤の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、0.5～25.0質量%が好ましく、1.0～15.0質量%がより好ましい。含有量が、0.5質量%未満であると、十分な耐水性が得られないことがあり、25.0質量%を超えると、インク吸

吸性が悪化することがある。

【0054】－他の成分－

色材受容層は、主として無機微粒子、水溶性樹脂、および2価以上の水溶性金属塩からなるが、その他必要に応じて、下記成分を含んでいてもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等を含んでいてもよい。紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアソリルフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 $\alpha$ -シアノフェニル桂皮酸ブチル、 $\alpha$ -ベンゾトリアソールフェノール、 $\alpha$ -ベンゾトリアソール-p-クロロフェノール、 $\alpha$ -ベンゾトリアソール-2,4-ジ-t-ブチルフェノール、 $\alpha$ -ベンゾトリアソール-2,4-ジ-t-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位又は6位のうち1カ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0055】また、ベンゾトリアソール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-111942号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2,719,086号明細書、同3,707,375号明細書、同3,754,919号明細書、同4,220,711号明細書等に記載されている。

【0056】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

【0057】酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同6

10

2-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

20

【0058】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

20

【0059】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4,-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

30

【0060】耐光性向上剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この耐光性向上剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。耐光性向上剤の添加量としては、色材受容層用塗布液の0.01~1.0質量%が好ましい。

40

【0061】また、無機微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。さらに、塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を、表面の摩擦帶電や剥離帶電を抑制する目的で、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0062】(インクジェット記録用シートの作製)本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、少なくとも無機微粒子と水溶性樹脂とを支持体上に塗布する際、該塗布と同時に、あるいは該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層上に架橋剤を少なくとも含む溶液(架橋剤溶液)を付与して、水溶性樹脂を架橋剤で硬化させて得られることが好ましい。2価

以上の水溶性金属塩は、塗布液に含有する他に、塗布層が硬化した後に、該塗布層に直接塗布してインクジェット記録用シートの色材受容層を形成してもよい。2価以上の水溶性金属塩を、塗布液に含有させることで、該2価以上の水溶性金属塩を塗布層の全体に分布させることができ。また、上記2価以上の水溶性金属塩を塗布層に直接塗布することで、架橋剤あるいは水溶性樹脂等と凝集しやすい2価以上の水溶性金属塩も用いることができる。また、本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、少なくとも無機微粒子および水溶性樹脂を含む塗布液と、架橋剤を含む溶液とを、架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液またはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含有させる。）を挟んだ状態で支持体上に同時塗布し、硬化させることで得ることができる。

【0063】上述のように、本発明においては、架橋剤と共に媒染剤を同時塗布することで、色材受容層の耐水性を向上させることができる。すなわち、媒染剤を色材受容層用の塗布液に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、シリカ等の、表面にアニオン電荷を持つ無機微粒子との共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む溶液と色材受容層用の塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0064】本発明において、無機微粒子と水溶性樹脂とを少なくとも含んでなる色材受容層用の塗布液（以下、「色材受容層用塗布液」ということがある。）は、例えば、以下のようにして調製できる。即ち、平均一次粒子径20nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して（例えば、10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、クレアミックス（エム・テクニック（株）製））を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件下20分間（好ましくは10～30分間）分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（例えば、シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように）を加え、更に上記と同じ回転条件で分散を行うことで調製することができる。得られた塗布液は均一ソルであり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布形成することで、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。色材受容層用塗布液には、必要に応じて、更に界面活性剤、pH調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0065】色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーダ、エアードクターコーダ、ブレッドコーダ、ロッドコーダ、ナイフコーダ、スクイズコーダ、リバースロールコーダ、バーコーダ等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0066】本発明においては、色材受容層用塗布液に

よって塗布形成した塗布層に、架橋剤を含む溶液（架橋剤溶液）を導入し乾燥することで、架橋反応により硬化された色材受容層を得ることができる。上記架橋剤溶液には、媒染剤が含まれることが好ましい。架橋剤塗布液は、色材受容層用塗布液を塗布した後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する。すなわち、色材受容層用塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示している間に、架橋剤と媒染剤とを含有する架橋剤溶液を導入することで好ましく製造される。

10 【0067】上記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p. 707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0068】上記の通り、色材受容層塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、乾燥は一般に50～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量によって異なるが上記範囲が適当である。

【0069】塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前、または後述する上記塗布液の塗布と同時に架橋剤を付与する方法としては、（1）架橋剤溶液を塗布層上に更に塗布する方法、（2）スプレー等の方法によって噴霧する方法、（3）架橋剤溶液中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0070】上記方法（1）において、架橋剤溶液を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコーダ、エアードクターコーダ、ブレッドコーダ、ロッドコーダ、ナイフコーダ、スクイズコーダ、リバースロールコーダ、バーコーダ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストリュージョンダイコーダ、カーテンフローコータ、バーコーダ等のように、既に形成されている塗布層にコーダが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0071】色材受容層上に付与する、架橋剤と媒染剤とを少なくとも含有する塗布液（架橋剤溶液）の塗布量としては、架橋剤換算で0.01～10g/m<sup>2</sup>が一般的であり、0.05～5g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0072】架橋剤溶液の付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥および硬化が行われる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。例えば、架橋剤溶液中に含有する架橋剤として硼砂やホウ酸を使用する場合には、60～100℃での加熱を5～20分間行なうことが好ましい。

【0073】つぎに、本発明の色材受容層の別の形成方法である、無機微粒子、水溶性樹脂および2価以上の水

溶性金属塩を主成分とする塗布液（色材受容層用塗布液）の塗布と同時に架橋剤溶液を塗布する方法について説明する。この場合、色材受容層用塗布液および架橋剤と媒染剤とを含む架橋剤溶液を、色材受容層用塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることで色材受容層を形成することができる。

【0074】上述の同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いた塗布方法によって行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することによって行われ、好ましくは、40～100℃で0.5～5分間加熱することによって行われる。例えば、架橋剤溶液に含有する架橋剤として硼砂やホウ酸を使用する場合は、60～100℃で5～20分間加熱することが好ましい。

#### 【0075】バリアー層液

上述の同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータによって行った場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布を施す際は、色材受容層用塗布液および架橋剤と媒染剤とを含有する架橋剤溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を二液間に介在させて同時三重層塗布することができる。

【0076】上記バリアー層液は、架橋剤と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、架橋剤と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水などを挙げることができる。水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0077】支持体上に色材受容層を形成した後、色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダなどを用い、加熱加圧下にロールアップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることができる。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設

定して行う必要がある。

【0078】カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0079】色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8nL/mm<sup>2</sup>で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。

【0080】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。空隙率および細孔メジアン径は、水銀ボロシーメーター（商品名：ボアサイザー9320-P C2（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0081】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。ヘイズ値は、ヘイズメーター（商品名：HGM-2 DP（スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0082】支持体上には、色材受容層と支持体との間の接着性を高めたり、電気抵抗を調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。なお、色材受容層は、支持体の片面のみに設けてもよいし、カール等の変形を抑制する等の目的で、支持体の両面に設けてもよい。OHP等で用いる場合であって、色材受容層を支持体の片面のみに設ける場合は、その反対側の表面、あるいはその両面に、光透過性を高める目的で反射防止膜を設けることもできる。

【0083】上述の通り、色材受容層の光沢性、表面平滑性を確保し、かつ高温高湿環境下における、印画後の画像の経時滲みを抑制することができる。しかも、色材受容層が無機微粒子を含んで空隙率50～80%の三次元網目構造からなり、良好なインク吸収性を示し高解像度で高濃度な画像が形成できると共に、その形成画像が高い耐光性、耐水性を有するといった、優れたインク受容性能を確保することができる。

#### 【0084】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り「部」および「%」とあるのは、全て「質量部」および「質量%」を意味する。

## 【0085】[実施例1]

## —支持体の作製—

L' B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによってカナディアンフリーネス300m<sup>1</sup>まで叩解し、エボキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリラミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリラミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機によって坪量170/m<sup>2</sup>の原紙を抄造した。

【0086】原紙の表面サイズを調製するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増漂白剤（商品名：Whitex BB 住友化学工業（株）製）を0.04%添加し、これを絶乾質量で0.5g/m<sup>2</sup>となるように原紙を含浸させ、乾燥させた後、キャレンダー処理によって密度1.05に調整して基紙を得た。

【0087】上記支持体のワイヤ一面（裏面）側にコロナ放電処理を施した後、溶融押し出し機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した。以下、この面を「裏面」と呼ぶ。この裏面の樹脂層にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（商品名：アルミナソル100 日産化学工業（株）

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

- ・シリカ微粒子

(平均一次粒子径7nm

商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製)

- ・イオン交換水

9.9部

- ・塩化マグネシウム・6H<sub>2</sub>O

68.7部

- ・硫酸アルミニウム

5.0部

- ・ポリビニルアルコール9%水溶液

5.0部

(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81.8% 重合度2000)

31.4部

## 【0090】—インクジェット記録用シートの作製—

得られた色材受容層塗布液を、支持体の表面にエクストルージョンダイコーテーを用いて200g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布する（塗布工程）。その後、熱風乾燥機にて80℃（風速3~8m/sec）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層はこの期間、恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の硼砂含有溶液

## &lt;硼砂含有溶液Aの組成&gt;

- ・硼砂

1.5部

- ・界面活性剤10%水溶液

2部

(商品名：F-144D 大日本インキ化学工業（株）)

- ・イオン交換水

91.8部

- ・ポリアリルアミン（20%水溶液）

3部

(分子量5000)

- ・ポリフィックス700（60%水溶液）

1.7部

(昭和高分子（株）製)

## 【0091】[実施例2] 色材受容層塗布液を下記の組

成に変更した以外は、実施例1と同様の方法で実施例2 50

製）と、二酸化ケイ素（商品名：スノーテックス〇 日産化学工業（株）製）とを質量比1:2で水に分散させた分散液を乾燥後の質量が0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

【0088】また、原紙のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施し、その後、アナターゼ型二酸化チタン10質量%、微量の群青、および蛍光増白剤0.01質量%（対ポリエチレン）を含有したメルトフローレート（MFR）が3.8の低密度ポリエチレンを溶融押し出し

10 機を用いて、厚さ29μmとなるように溶融押し出しを行ない、光沢面からなる熱可塑性樹脂層を上記基紙上に形成し、これを支持体とした。以下、熱可塑性樹脂層を形成した面を「表面」と呼ぶ。

## 【0089】—色材受容層塗布液の調整—

下記組成中のシリカ微粒子、イオン交換水および塩化マグネシウム・6H<sub>2</sub>O、硫酸アルミニウムを混合し、高速回転式コロイドミル（商品名：クレアミックス エム・テクニック（株）製）を用いて、回転数10000rpmの条件で20分間分散させた後、下記組成中のポリビニルアルコール9%水溶液を加え、さらに上述と同一の回転条件で分散を行ない、色材受容層塗布液を調整した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（含有比）は、3.5:1であった。

20 9.9部

68.7部

5.0部

5.0部

31.4部

A（架橋剤含有溶液）に30秒浸漬してその20g/m<sup>2</sup>を付着させた（架橋剤含有溶液を付与する工程）。その後、さらに80℃で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これによって、乾燥膜厚が32μmの色材受容層を支持体上に形成し、インクジェット記録用シートを作製した。

にかかるインクジェット記録用シートを作製した。

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

・シリカ微粒子	9. 9部
(平均一次粒子径 7 nm)	
商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製	
・イオン交換水	73. 7部
・硫酸アルミニウム	5. 0部
・ポリビニルアルコール9%水溶液	31. 4部
(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)	

【0092】 [実施例3] 色材受容層塗布液を下記の組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法で実施例3 10

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

・シリカ微粒子	9. 9部
(平均一次粒子径 7 nm)	
商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製	
・イオン交換水	73. 7部
・塩化マグネシウム・6H <sub>2</sub> O	5. 0部
・ポリビニルアルコール9%水溶液	31. 4部
(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)	

【0093】 [実施例4] 色材受容層塗布液を下記の組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法で実施例4 20

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

・シリカ微粒子	9. 9部
(平均一次粒子径 7 nm)	
商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製	
・イオン交換水	58. 7部
・塩化マグネシウム・6H <sub>2</sub> O	5. 0部
・硫酸アルミニウム	5. 0部
・PAS-M-1（媒染剤）	10. 0部
(日東紡（株）製)	
・ポリビニルアルコール9%水溶液	31. 4部
(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)	

【0094】 [実施例5] 色材受容層塗布液を下記の組成に変更し、硼砂含有溶液Aを下記に示す硼砂含有溶液Bに変更した以外は、実施例1と同様の方法で実施例5

にかかるインクジェット記録用シートを作製した。

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

・シリカ微粒子	9. 9部
(平均一次粒子径 7 nm)	
商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製	
・イオン交換水	58. 6部
・塩化マグネシウム・6H <sub>2</sub> O	5. 0部
・硫酸アルミニウム	5. 0部
・PAS-M-1（媒染剤）	10. 0部
(日東紡（株）製)	
・ホウ酸	0. 1部
・ポリビニルアルコール9%水溶液	31. 4部
(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)	

## &lt;硼砂含有溶液Bの組成&gt;

・硼砂	1. 5部
・界面活性剤10%水溶液	2部
(F-144D 大日本インキ化学工業（株）)	
・イオン交換水	96. 5部

【0095】 [比較例1] 色材受容層塗布液を以下の組成に変更し、硼砂含有溶液を塗布しない以外は、実施例

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

- ・シリカ微粒子

(平均一次粒子径 7 nm)

商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製

- ・イオン交換水

9. 9部

- ・ホウ酸

78. 2部

- ・ポリビニルアルコール9%水溶液

0. 5部

(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)

31. 4部

【0096】 [比較例2] 色材受容層塗布液を以下の組成に変更し、硼砂含有溶液を塗布しない以外は、実施例

## &lt;色材受容層塗布液の組成&gt;

- ・シリカ微粒子

9. 9部

(平均一次粒子径 7 nm)

商品名：アエロジル300 日本アエロジル（株）製

- ・イオン交換水

78. 7部

- ・ポリビニルアルコール9%水溶液

31. 4部

(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)

【0097】 [評価方法]

(光沢度) 印画前の記録シートの色材受容層の表面における角度60°光沢度を、デジタル変角光度計（商品名：UGV-50DP スガ試験機（株）製）を用いて測定した。

【0098】 (インク吸収速度) インクジェットプリンタ（商品名：PM-770C セイコーホーリング（株）製）で、記録用シートへY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ印字を行ない、その直後（約10秒後）に紙への転写の有無で、下記の基準に従って評価した。

## 〔基準〕

AA：紙にインクが全く転写しなかった。インク吸収速度が良好な事を示す。

CC：紙にインクの一部が転写された。

【0099】 (耐水性) インク吸収速度の測定と同じプリンタを用いて記録用シート上に同じ印画パターンを形成させ、3時間放置後、水中に1分間浸し、インクの流れ具合を目視で観察し、下記の基準に従って評価した。

## 〔基準〕

AA：染料の流出は全く認められなかった。

BB：一部分染料の流出が認められ、画像の色濃度が低下した。

CC：水中へ染料がほぼ完全に流れ出てしまった。

【0100】 (経時ニジミ) 各インクジェット記録用シート上に、インク吸収速度の測定と同じプリンタを用いてマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画した。印画後3時間放置した後、40℃・相対湿度90%の恒温高湿槽に3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定し、下記の基準に従って評価した。

1と同様の方法で比較例1にかかるインクジェット記録用シートを作製した。

9. 9部

78. 2部

0. 5部

31. 4部

(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)

1と同様の方法で比較例2にかかるインクジェット記録用シートを作製した。

9. 9部

78. 7部

31. 4部

(商品名：PVA420（株）クレラ製 鹼化度81. 8% 重合度2000)

20 [基準]

AA：経時ニジミはほとんど発生せず良好であった。

(線幅：0.28～0.30mm)

BB：若干の経時ニジミが認められたが、実用上問題ないレベルであった。(線幅：0.31～0.35mm)

CC：経時ニジミが大きく、実用上問題のあるレベルであった。(線幅：0.35mm)

【0101】 (耐光性) 各インクジェット記録用シート上に、インク吸収性の評価と同様にして、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ画像を印字した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルムを通して、Xenon weatherometer Ci65A(ATLAS社製)を用いて、25℃・相対湿度32%の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後、ランプを消した状態で、20℃・相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを96時間行なって、画像の各色濃度の褪色の程度を目視し、下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

40 ◎：ほとんど褪色は認められなかった。

○：僅かに褪色が認められた。

△：かなりの褪色が認められた。

×：褪色の程度が著しかった。

【0102】 (ヒビ割れ) 得られた記録用シートを目視で観察し、表面に発生したヒビ割れの有無、及びその大きさに基づき、下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：ヒビ割れが見られなかった。

BB：1～2mmの長さのヒビ割れが見られた。

50 CC：3mm以上の長さのヒビ割れが見られた。

【0103】（屑発生頻度）押し切りカッターを用い記録用シートを20回、裁断巾が30cmとなるように裁断した。屑を黒色の紙上に採取し、その個数をカウントした。

〔基準〕

AA : 0~10個

実用上全く問題のないレベルである。

BB : 11~30個

実用上問題はないが、加工機の清掃を行なう必要がある。

CC : 31個以上

加工機の清掃を頻繁に行なう必要があり、製品への混入も懸念される。

【0104】

【表1】

29

	色材受取層塗布液				糊粉含有溶液				糊粉			
	水溶性金属塗 品名	添加量(部)	カチオン性樹脂 品名	添加量(部)	ホウ酸	糊粉含有溶液 (媒染剤あり)	ヒビ割れ (媒染剤なし)	光沢度 %	インク 吸収速度	耐水性	経時 二重化	断光性
実施例1 *堿化マグネシウム	硫酸アルミニニウム 5.0	なし	—	—	A液	AA (媒染剤あり)	AA	40	AA	AA	AA	AA
実施例2 硫酸アルミニニウム	5.0	なし	—	—	A液	AA	AA	43	AA	AA	O	AA
実施例3 *堿化マグネシウム	5.0	なし	—	—	A液	AA	AA	45	AA	AA	BB	○
実施例4 *堿化マグネシウム	5.0	PAS-M-1	10.0	—	A液	AA	AA	45	AA	AA	AA	BB
実施例5 *堿化マグネシウム	5.0	PAS-M-1	10.0	0.1	B液 (媒染剤なし)	AA	39	AA	AA	AA	○	AA
比較例1	なし	—	なし	—	0.5	なし	BB	21	BB	CC	CC	BB
比較例2	なし	—	なし	—	—	なし	BB	9	CC	CC	CC	CC

〔0105〕表1から、水溶性金属塩にアルミニウム塩とマグネシウム塩とを併用すると、ヒビ割れ、インク吸収速度、耐水性、経時ニジミ、および耐光性についてそれ良好となることがわかった。さらに、色材受容層にカチオン性樹脂、および硼砂含有溶液に媒染剤を含有すると光沢度においても良好となることがわかった。こ

の結果から、水溶性金属塩に硫酸アルミニウムと塩化マグネシウム・ $6\text{H}_2\text{O}$ を併用し、色材受容層にカチオン性樹脂、および硼砂含有溶液に媒染剤を含有させると、ヒビ割れ、光沢度、インク吸収速度、耐水性、経時ニジミ、および耐光性のそれぞれについて良好なインクジェット記録用シートが得られることがわかった。

## 【0106】

【発明の効果】本発明にかかる製造方法によれば、形成された画像が、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも高い耐光性を示し、耐水性にも優れ、容易に形成することができ、色材受容層の塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、かつ記録面の表面平滑性および光沢性に優れたイン

クジェット記録用シートを提供することができる。また、本発明によれば、良好なインク吸収性を有し、かつ印刷後に、高温高湿環境下で長時間保存された場合であっても経時滲みを生ずることなく安定に画像を保持し、裁断時に屑の発生頻度の少ない、インクジェット記録用シートを提供することができる。